BEST AVAILABLE COPY PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

2003-096430

(43)Date of publication of application: 03.04.2003

(51)Int.CI.

CO9C 1/28 C09C 3/08 C09J 11/02

(21)Application number: 2001-285691

(71)Applicant: TOAGOSEI CO LTD

ARON EVER-GRIP LTD

(22)Date of filing:

19.09.2001

(72)Inventor: YAMAMOTO NORIYUKI

TAKAGI OSAMU KOSAKABE SAKAE

(54) DEODORANT ADHESIVE COMPOSITION FOR AUTOMOBILE INTERIM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a deodorant adhesive composition for an automobile interim, generating less formaldehyde gas or having a formaldehyde-adsorbing performance. SOLUTION: This deodorant adhesive composition is obtained by blending a deodorant obtained by loading 0.02-2.0 mmol/g compound having NH bond in its molecule on silicon dioxide having 50-900 m2/g range specific surface area, with the adhesive for the automobile interim.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.01.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-96430 (P2003-96430A)

(43)公開日 平成15年4月3日(2003.4.3)

(E1) I-4 (C1 ?	設別記号	FI		テーマコード(参考)		
(51) Int.Cl. ⁷	神を仏147 ユ	C 0 9 J 201	/00		4 J 0 3 7 4 J 0 4 0	
C 0 9 J 201/00			/28			
C09C 1/28			3/08			
3/08		·				
C 0 9 J 11/02		C09J 11	1/02			
		審查請求	未蘭求	請求項の数5	OL (全 6 頁)	
(21)出願番号	特願2001-285691(P2001-285691)	(71)出顧人	000003034 東亞合成株式会社			
				京都港区西新橋1丁目14番1号		
(22)出顧日	平成13年9月19日(2001.9.19)	(71) 出顧人				
•		(1 x) (min/s) (ェパーグリップ	・リミテッド		
					スパレスロード・ベ	
			ケット			
		(72)発明者				
		(72) 光明有	爱知県		見町1番地の1 東 品研究所内	
			• .			
·					最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 消臭性自動車内装用接着剤組成物

(57)【要約】

【課題】 ホルムアルデヒデガス発生量の少ない、あるいはホルムアリデヒド吸着性能を持った消臭性の自動車内装用接着剤組成物を提供することを課題とする。

【解決手段】 比表面積が50~900m²/gの範囲 内である二酸化ケイ素に、分子中にNH結合を有する化 合物を0.02~2.0mmol/g担持させた消臭剤 を、自動車内装用接着剤に配合する。 1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 比表面積が50~900m²/gであ る二酸化ケイ素に、分子中にNH結合を有する化合物を 0.02~2.0mmol/g担持させてなる消臭剤 を、自動車内装用接着剤に配合したことを特徴とした消 臭性自動車内装用接着剤組成物。

自動車内装用接着剤が、クロロプレン 【請求項2】 系接着剤及びNBR系接着剤とから選ばれる1種以上の 接着剤であることを特徴とする請求項1記載の消臭性自 動車内装用接着剤組成物。

【請求項3】 二酸化ケイ素が比表面積が200~9 00m²/gでありかつ平均細孔径が0.1~10nm *

 $H_1N_{-1}(CH_1CH_2-NH)_{-1}-CH_1CH_2NH_2$

(但し、nはO以上の整数)

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、消臭性を有する自 動車内装用接着剤に関するものであり、特にそれ自身か らホルムアルデヒドガスを発生することが少ないと共 アルデヒドを吸着することも可能な自動車内装用接着剤 組成物に関するものである。

[0002]

【従来の技術】近年、シックハウス症候群、あるいはシ ックビル症候群が大きな社会問題となっている。自動車 の室内においても同様な問題があり、自動車メーカー各 社は、室内の有害物質の低減を検討している。揮発性有 機物質(VOC)の低減も急務であるが、特に室内で発 生するホルムアルデヒト濃度の低減が緊急課題とされて いる。例えば、自動車内装部材として従来、フェノール 30 キャッチャーは接着剤や内装材から発生するホルムアル 含浸ボード、合板等ホルムアルデヒドを多量に揮発させ る材料が使用されている。これらをホルムアルデヒドを 発生しないプラスチック成形品に代替することによりホ ルムアルデヒドの低減が図られているが、一部には依然 として機能及び価格の面で優れたホルムアルデヒド発生 材料が使用されている。

【0003】とのような状況の中、自動車内装用接着剤 についてもホルムアルデヒドの低減が急務である。自動 車内装用接着剤としてゴム系、プラスチゾル系、エポキ シ系、ポリウレタン系、フェノール樹脂系、アクリル系 40 などの接着剤が広範囲にわたり多量に使用されている が、これらの自動車内装用接着剤の中には、主成分や添 加物としてホルムアルデヒドガスを発生する成分を使用 する接着剤も多く、接着時あるいは接着後に接着剤から 発生するホルムアルデヒドが自動車室内に拡散し、問題 となっている。

【0004】例えば、自動車内層用に多用されているク ロロブレン系やNBR系などのゴム系溶剤型接着剤に は、各種被着材料に対する接着性及び接着剤の凝集力、

*である多孔性二酸化ケイ素であることを特徴とする請求 項1又は請求項2記載の消臭性自動車内装用接着剤組成 物。

【請求項4】 二酸化ケイ素が比表面積が50~50 0 m²/gでありかつ1次粒子径が100nm以下の粒 子からなる微粒子状二酸化ケイ素であることを特徴とす る請求項1又は請求項2記載の消臭性自動車内装用接着 剤組成物。

【請求項5】 分子中にNH結合を有する化合物が、 下記式[1]で表されるポリアミン化合物である請求項1 ~請求項4のいずれかに記載の消臭性自動車内装用接着 剤組成物。

[1]

ェノール又は変性フェノールのホルムアルデヒド縮合体 など各種の変性フェノール樹脂が、接着又は粘着力の付 与のための必須成分として含有されており、使用中又は 接着後に未反応の残存ホルムアルデヒドが発生する。ホ ルムアルデヒドを低減するためにはこれらの変性フェノ ール樹脂を使用しないか、あるいは他の物質で代替する に、接着剤以外の自動車用内装部品から発生するホルム 20 必要がある。しかしながら、現状では、変性フェノール ホルムアルデヒド縮合体よりも、接着力付与性能が高 く、価格的にも有利な、接着・粘着付与樹脂は見出され ていないのが実態である。

> 【0005】上記問題に対し、特開平2000-625 43号公報には、接着性を有するホルムアルデヒド吸収 シートを有する自動車用内装材が提案されているが、接 着剤の形態がシート状であるため、この接着剤を高い生 産性で適用できる自動車内装部品は狭い範囲に限定され てしまう。更にこの発明で使用されるホルムアルデヒド デヒドを十分に吸収できるものではない。

[0006]

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、ホルムア ルデヒドガス発生の少ない、あるいはホルムアルデヒド 吸着性能を持った消臭性の自動車内装用接着剤組成物を 提供するものである。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討 した結果、特定の消臭剤を自動車内装用接着剤組成物に 含有させることにより、接着剤から発生するホルムアル デヒドガスが効率よく低減できることを見出し、本発明 を完成させるに到った。即ち、本発明は特定のアルデヒ ド吸収性消臭剤を含有する消臭性の自動車用接着剤組成 物に関する。

[0008]

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

本発明の接着剤組成物に用いる消臭剤は、比表面積が5 0~900m²/gである二酸化ケイ素に、分子中にN 特に高温度中での凝集力を発現するために、アルキルフ 50 H結合を有する化合物を $0.02\sim2.0$ mmol/g 担持させたアルデヒドガス吸収性の消臭剤である。 【0009】〇二酸化ケイ索

本発明の接着剤組成物中に含まれる消臭剤に使用される二酸化ケイ素は、その比表面積が50~900m²/gのものである。比表面積が50m²/g未満の場合には、アミン化合物とアルデヒドガスとの接触面積が減少し、ガス吸収能力が低下する。比表面積が900m²/gを超える場合にはアミン化合物が多く吸着されるため、接着剤中に混錬した際や接着剤を硬化、又は乾燥する際、加熱によって、変色しやすい。

【0010】本発明の接着剤組成物中に含まれる消臭剤に使用される二酸化ケイ素の中でも、比表面積が200~900㎡/gであり、平均細孔径が0.1~10nmである多孔性二酸化ケイ素、又は比表面積が50~500㎡/gでありかつ1次粒子径が100nm以下の粒子からなる二酸化ケイ素が好ましく使用できる。

【0011】平均細孔径が0.1~10nmの多孔性二酸化ケイ素は、通常シリカゲルとよばれる二酸化ケイ素であり、平均細孔径が大きすぎると比表面積が減って、アミン化合物の担持量が少なくなり、アルデヒドガス吸20 着性能が低下する。また、平均細孔径が小さすぎると、二酸化ケイ素の比表面積は増加するが、アミン化合物が細孔内に入り難くなり、結果としてアミン化合物の担持量を増加できなくなり、ガス吸収能は減少する。多孔性二酸化ケイ素の比表面積が200m²/g未満となるとアミン化合物の担持量が少なく消臭性能が低下する。

【0012】本発明の接着剤組成物中に含まれる消臭剤に使用される二酸化ケイ素の中でも、比表面積が50~200㎡/gであり、かつ1次粒子径が100nm以下の粒子からなる微粒子二酸化ケイ素も好ましく使用できる。一次粒子径とは、凝集していない状態の粒子のサイズであり、走査型電子顕微鏡等によって容易に測定できる数値である。一次粒子径が100nmを超えると、接着剤中における二酸化ケイ素の分散性が低下し、均一かつ安定した組成の接着剤組成物が得ることが難しい。またこの微粒子二酸化ケイ素の比表面積が200㎡/gを超える場合には、凝集力が強すぎ粉体としての取り扱いが難しく、さらに接着剤中での分散がし難い。また、本発明で使用する微粒子二酸化ケイ素の中でも、特に無孔性シリカが特に好ましく使用できる。

【0013】○分子中に-NH-結合を有する化合物 分子中に-NH-結合を有する化合物として、アミノ結 合、尿素結合、アミド結合、ヒドラジド結合、またはイ ミド結合を有する化合物が望ましい。

【0014】アミノ結合を有する化合物としては、ヒドロキシルアミン、クロルアミン、アンモニア、メタノールアミン、エタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、プロリン、ヒドロキシプロリン、ジシアノジアミド、エチレンイミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエ 50

チレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、2ージエチルアミノエタノール、2ージメチルアミノエタノール、1、2ージアミノプロパン、1、3ージアミノプロパン、イミノビスプロビルアミン、テトラメチレンジアミン、炭酸グアニジン、グリシン、アラニン、ザルコシン、グルタミン酸、ヘキサメチレンジアミン、メラミン、モルホリン、2ーアミノー4、5ージシアノイミダゾール、3ーアザヘキサンー1、6ージアミン、2ーアクリルアミドー2ーメチルプロバンスルホン酸、αーアミノーεーカプロラクタム、グアニン、ピペリジン、アリルアミン、アミノ安息香酸塩などがある。

【0015】尿素結合を有する化合物としては、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、アセチル尿素、グアニル尿素、アソジカルボンアミドなどが挙げられる。アミド結合を有する化合物としては、フタルイミド、スクシンイミド、ヒダントイン、バルビツール酸、イソシアヌル酸などがある。ヒドラジド結合を有する化合物として、蓚酸ヒドラジド、アジビン酸ジヒドラジド、などがある。【0016】特に、高いホルムアルデヒド吸着性能を有する分子中にーNH-結合を有する化合物として、下記一般式で表される化合物が挙げられる。

H, N-(CH, CH, -NH), -CH, CH, NH, (但し、nは0以上の整数)

【0017】○分子中にNH結合を有する化合物の担持 量

本発明の消臭性接着剤組成物に配合する消臭剤の、二酸化ケイ素に対する、分子中にNH結合を有する化合物の担持量は、二酸化ケイ素1g当たり0.02~2.0mmolである。担持量が0.02mmolよりも少な過ぎると、ホルムアルデヒドガスの吸着能が低下し、担持量が多過ぎると、-NH結合を有する化合物が担持体から飛び出して、この化合物自身が悪臭源となる可能性がある。

【0018】○分子中にNH結合を有する化合物を二酸化ケイ素へ担持する方法

本発明の接着剤組成物に使用できる消臭剤において、分子中にNH結合を有する化合物を二酸化ケイ素に担持する方法は特に限定されない。一般的には、分子中にNH40 結合を有する化合物が水溶性であれば水溶液を調製し、またNH結合を有する化合物が液体であればそのまま、二酸化ケイ素と混合すれば容易に均一に担持できる。固体に担持されなかった、過剰の分子中にNH結合を有した化合物は、水や溶剤等で洗浄し過剰分を除去すると、過剰分がしてやれば消臭剤自身の臭気を低減できる。上記のようにして得られたNH結合を有した化合物を担持した二酸化ケイ素を、さらに例えば50℃~120℃で乾燥し、粉砕することにより、本発明に用いる消臭剤が得られる。

0 【0019】〇自動車内装用接着剤

【0020】例えばクロロプレン系溶剤型接着剤は、自 動車内装用に多量に使用されており、クロロプレンゴム を主成分とし、接着(粘着)力付与剤である、アルキル フェノールホルムアルデヒド縮合体(樹脂)、及びテル ベンフェノール樹脂、C5~C9石油樹脂、クマロン・ インデン樹脂、ロジンエステル樹脂等を有機溶剤に溶解 したものであり、ホルムアルデヒドを含有しており、本 発明で使用される消臭剤を配合することによりこのホル ムアルデヒドの発生を大幅に抑制できる。また、NBR 系溶剤型接着剤も自動車内装用に汎用されている接着剤 であり、NBRを主成分とし、接着(粘着)力付与剤で ある変性フェノール (フェニルフェノール等) ホルムア ルデヒド縮合体(樹脂)及びカシュー変性フェノール・ ホルムアルデヒド縮合体(樹脂)等を有機溶剤に溶解し たものであり、ホルムアルデヒドを含有しており、本発 明で使用される消臭剤を配合することによりこのホルム アルデヒドの発生を大幅に抑制できる。

【0021】その他に、ホルムアルデヒドを含有しない 自動車内装用接着剤でも、接着剤中の消臭剤の持つ吸着 能により、自動車室内の内装部品等から発生するホルム アルデヒドを吸収する効果が期待できるため、本発明の 消臭性接着剤組成物として使用できる。

【0022】○適用内装部品

本発明の消臭性接着剤組成物の適用できる内装部品は、 自動車室内用部品であれば特に限定はなく、成形ドア、 成形天井、インスツルメントパネル、イス、床、パッケ ージトレイ、トランク内装、マット類等であり、それら の部品の製造用又は取り付け用に使用できる。被着材料としては、プラスチック成形品(ポリプロピレン、ABS、ナイロン、ポリスチレン、塩ピ、フェノール樹脂等)、木質ボード(合板、各種集成材等)、合成樹脂含浸成形品(PP+木質*・ド、フェノール+繊維、ケナフボード、FRPボード等)、金属成形品(塗装鋼板、アルミ、ステンレス、各種合金等)、ウレタンフォーム、スチレンフォーム、PPフォーム、PEフォーム、塩ピフォーム、不織布、クロス、カーペット類、天然皮革、合成皮革等が挙げられる。

[0023]

【実施例】以下、本発明を更に具体的に説明する。 (実施例1)ジェチレントリアミンを比表面積100m²/g、1次粒子径が10~100nmである微粒子二酸化ケイ素に、該二酸化ケイ素1g当たり1.0mmo1となるように混合して、消臭剤Aを得た。

【0024】電気化学工業(株)製のクロロプレンゴム(商品名TA-95)、マグネシア、活性亜鉛華、および消臭剤Aを、表1に記載の割合となるように配合し、これをニーダーにて混練した後、2本ロールに通して薄く引き出し、細断してゴム片とした。別途表1に記載の割合となるように、大日本インキ化学工業(株)製のアルキル変性フェノール樹脂(商品名TD-2635)を、トルエン、ノルマルヘキサン、アセトンの等量混合溶剤に加え、1時間攪拌して溶解した後、これに上記のゴム片を加えて、5時間混合攪拌して接着剤組成物を得た。

【0025】上記接着剤組成物を1週間経過した後、デフロン(登録商標)板上に0.5mm厚(溶剤込み)の接着剤塗膜となるように塗布した。塗布したデフロン板を40℃に設定した熱風循環式恒温機中で24時間乾燥後、デシケーター中に24時間放置して、接着剤乾燥皮膜を試料とした。接着剤皮膜の試料約1.0gを精秤し、密閉管(U字管)に試料を詰め、90℃で60分加温した。密閉管中のガスをDNP+誘導体カートリッジに捕集、アセトニトリルで溶出した後、液体クロマトグラフで接着剤から発生するホルムアルデヒド#発生量を算出して、表1に記載した。

[0026]

【表1】

-	
COTTO	计智量部

		実施例1	实施例2	実施例3	比較例1
接	900ブレン *1	· 100	100	100	100
着	79° 45/7	4	4	4	4
剤	活性亜鉛革	2	2	2	2
組	消臭剤A	1.5	I	;	
成	消臭剤B	·	1.5	3.0	
80	74417=J-N *2	50	50	50	50
の !	HAZY	200	200	200	200
組	IMMATY	200	200	200	200
.成	アセトン	200	200	200	200
\$447	/f'tl'発生量(μg/g)	1.6	3. 2	2. 0	6. 7

*1: **6**気化学工業附製、TA-95

*2:大日本インキ化学工業採製、TD-2635

【0027】(実施例2)ジエチレントリアミンを、比 表面積が540m²/g、平均細孔径3.5nmである 多孔質二酸化ケイ素に、該二酸化ケイ素1g当たり0. 3mmolとなるように混合して、消臭剤Bを得た。実 施例1において、消臭剤Aの代わりに消臭剤Bを用いた .他は、実施例1と同一の操作を行って、接着剤組成物を 得た。実施例1と同様の方法で、この接着剤の乾燥皮膜 試料1gから発生するアセトアルデヒドガス量を測定 し、表1に記載した。

【0028】(実施例3)実施例2において、接着剤組 成物中の消臭剤Bの配合部数を1.5質量部から3.0 質量部に変えた他は実施例2と全く同様の方法で実施 し、接着剤の乾燥皮膜試料1gから発生するアセトアル デヒドガス量を測定し、表1に記載した。

【0029】(比較例1)実施例1において、消臭剤A 使用しなかった他は、実施例1と全く同様の方法で実施 し、接着剤の乾燥皮膜試料 1 gから発生するアセトアル デヒドガス量を測定し、表1に記載した。表1の結果か ら、本発明の消臭性接着剤組成物の場合は、消臭剤を配 30 合しなかった接着剤組成物に比べ、ホルムアルデヒドガ スの発生量が大幅に減少していることが認められた。

【0030】(実施例4及び比較例2)日本ゼオン

(株) 製のNBRゴム (商品名ニッポール1001)、 亜鉛華一号、ビンゾールエステルガム、及び消臭剤Aを 表2 に記載の割合となるように配合し、これをニーダー にて混練した後、2本ロールに通して薄く引き出し、細 断してゴム片とした。別途表2に記載の割合となるよう に、群栄化学工業(株)製の変性フェノール樹脂(商品 キサン、メチルエチルケトンの混合溶剤に加え、1時間 攪拌して溶解した後、これに上記のゴム片を加えて、5 時間混合攪拌して接着剤組成物を得た。

【0031】この接着剤組成物を用いて、実施例1と全

く同様の方法で、接着剤の乾燥皮膜試料1gから発生す るアセトアルデヒドガス量を測定し、実施例4として表 2に記載した。またこの接着剤組成物中に消臭剤Aを使 用しなかった他は実施例4と同様の方法で測定した結果 を、比較例2として、同じく表2に記載した。本発明の 消臭性接着剤組成物の場合は、消臭剤を配合しなかった 場合に比べ、ホルムアルデヒドガスの発生量が非常に少 ないことが認められた。

[0032] 20

【表2】

数値は質量部

		Section of the last		
接		実施例1	比較例2	
着	NBR = ' A *1	100	100	
剤	亜鉛華一身	4	14	
組	し、ング・ールエステルカ、ム	30	130	
成	捎臭剤A	1.8	0	
90	変性フェノール樹脂・*2	50	50	
n	- IMILY	30	30	
組	INTIMATU	120	120	
成	メチルエナルケトン	450	450	
****	デ tl 発生量(μ g/g)	1. 3	5. 4	

*1 日本ゼオン俯製、ニッポール 1001

*2 群栄化学工業㈱製、レジトップ PS2980

[0033]

【発明の効果】本発明の消臭性自動車内装用接着剤組成 物を用いれば、接着剤から発生するホルムアルデヒドや 接着剤以外の内装材料から発生するホルムアルデヒドを 低減でき、快適な自動車室内空間を得ることができる。 更に本発明の消臭性自動車内装用接着剤組成物は、自動 車室内で不快感を与えるタバコ臭の主成分であるアセト 名レジトップPS2980)を、トルエン、ノルマルヘ 40 アルデヒドや、人体から放散される加齢臭の原因として 注目されているノネナールなども吸収し、消臭する性能 を持つため、更に快適な自動車室内空間を得ることがで きる効果を持つ。

フロントページの続き

(72) 発明者 髙木 修

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亞合成株式会社機能製品研究所内

(72)発明者 小坂部 栄

茨城県つくば市谷田部 アロンエバーグリ

ップ・リミテッド茨城工場内

Fターム(参考) 43037 AA18 CB16 DO07 EE02 FF30

4J040 CA061 CA141 DA001 DE031

EC001 EF001 GA13 GA14

GA22 HA306 HC01 HC04

HC05 HC06 HC09 HC16 HC22

HC24 HC25 HC26 HD13 KA03

KA06 KA10 LA11 MA02 MA08

MA10 MA13 MB02 NA16

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
TFADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.